

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129568

(P2000-129568A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I .	テマコード (参考)
D 0 6 M 13/123		D 0 6 M 13/123	4 H 0 0 3
C 0 9 B 67/00		C 0 9 B 67/00	L 4 L 0 3 3
C 1 1 D 3/20		C 1 1 D 3/20	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299647

(22) 出願日 平成10年10月21日 (1998. 10. 21)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 金子 洋平

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

Fターム (参考) 4H003 AB03 AB19 AB27 AC08 BA09

BA12 DA01 EA15 EA16 EA28

EB03 EB06 EB09 EB17 EB36

ED02 FA14

4L033 AC15 BA09 BA21

(54) 【発明の名称】 衣類の変退色防止剤

(57) 【要約】

【課題】 洗濯時の繊維製品の変退色を防止する洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 マロン酸及びマロン酸アミドを除く p K a が 1.8 以下の C H 酸性を有する化合物からなる衣料の変退色防止剤、及びそれを含有する洗浄剤組成物

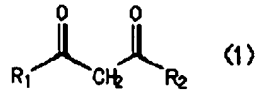
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マロン酸及びマロン酸アミドを除く、 $pK_a$ が1.8以下のCH酸性を有する化合物からなる衣類の変退色防止剤。

【請求項2】  $pK_a$ が1.8以下のCH酸性を有する化合物が活性メチレン基を有する化合物である請求項1記載の変退色防止剤。

【請求項3】 活性メチレン基を有する化合物が下記式(1)で表される1, 3-ジカルボニル化合物である請求項2記載の変退色防止剤。

## 【化1】



(但し、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、水素原子、それぞれ置換されていても良いアルキル基、アルケニル基、 $\text{R}_3\text{O}-$ 又は $\text{R}_4(\text{R}_5)\text{N}-$ を示す。 $\text{R}_2$ は、水酸基であってもよい。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ はそれぞれ置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基又はアリール基あるいはアルキルポリオキシアルキレン基を示す。 $\text{R}_4$ は水素原子であってもよい。)

【請求項4】 請求項3記載の1, 3-ジカルボニル化合物を含有する衣料用洗浄剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は洗濯時の繊維製品の変退色を防止する洗浄剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】染色した繊維製品の洗濯時の変退色が問題となっている。この繊維製品の変退色は水道水中の残留塩素が影響しているものと考えられており、この問題を解決する手段として硫酸アンモニウム等を含有させる方法が知られている(特開昭60-44599号公報、特開平5-507745号公報等)。しかしこの方法でも変退色防止効果は十分ではなく、特に累積洗浄したときに効果が高い洗浄剤組成物が望まれている。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、マロン酸及びマロン酸アミドを除く、 $pK_a$ が1.8以下のCH酸性を有する化合物からなる変退色防止剤及びそれを含有する洗浄剤組成物を提供するものである。

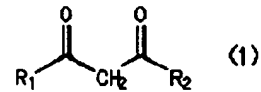
## 【0004】

【発明の実施の形態】本発明の衣類の変退色防止剤として用いられる、 $pK_a$ (炭素-水素結合の解離定数(25℃)の逆数の対数)が1.8以下のCH酸性を有する化合物の例としては、活性メチル基、活性メチレン基、活性メチン基を有する化合物が挙げられる。活性メチル基を有する化合物としてはニトロメタンが挙げられる。活性メチレン基を有する化合物としては、クロロアセト

ン、下記式(1)で示される1, 3-ジカルボニル化合物等が挙げられる。

## 【0005】

## 【化2】



【0006】(但し、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、水素原子、それぞれ置換されていても良いアルキル基、アルケニル基、 $\text{R}_3\text{O}-$ 又は $\text{R}_4(\text{R}_5)\text{N}-$ を示す。 $\text{R}_2$ は、水酸基であってもよい。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ はそれぞれ置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基又はアリール基あるいはアルキルポリオキシアルキレン基を示し、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基もしくはアルケニル基又はアルキルポリオキシアルキレン基(但しオキシアルキレン付加モル数が1~100、より好ましくは1~30、アルキレン炭素数が2~3、より好ましくは2、アルキル炭素数1~20、より好ましくは8~18)であり、 $\text{R}_4$ は水素原子であってもよい。)

【0007】さらに具体的には、マロン酸エステル、マロン酸アルキルアミド等のマロン酸誘導体、 $\beta$ -ケト酸及びその誘導体、 $\beta$ -ジケトン等が挙げられる。マロン酸エステルとしてはマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジオクチル、マロン酸ジラウリル、マロン酸ジイソトリデシル、マロン酸オクチルメチル、マロン酸ラウリルポリ(8モル)オキシエチレンジエステル等、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~4のアルキルもしくはアルケニル又はアルキルポリオキシアルキレン(但しオキシアルキレン付加モル数が1~100、より好ましくは1~30、アルキレン炭素数が2~3、より好ましくは2、アルキル炭素数1~20、より好ましくは8~18、)のジエステルが挙げられる。マロン酸アルキルアミドとしてはマロン酸メチルアミド、マロン酸エチルアミド、マロン酸ブチルアミド、マロン酸ラウリルアミド、マロン酸N, N'ジメチルジアミド、マロン酸N, N'ジエチルジアミド、マロン酸N, Nジエチルジアミド、マロン酸NメチルN'エチルジアミド、マロン酸N, N'ジブチルジアミド、マロン酸NメチルN'ラウリルジアミド、マロン酸NメチルN'ラウリルジアミド、マロン酸N, N'ラウリルポリ(8モル)オキシエチレンジアミド等、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~4のアルキルもしくはアルケニル又はアルキルポリオキシアルキレン(但しオキシアルキレン付加モル数が1~100、より好ましくは1~30、アルキレン炭素数が2~3、より好ましくは2、アルキル炭素数1~20、より好ましくは8~18)のモノアミド又はジアミドが挙げられる。 $\beta$ -ケト酸としてはアセト酢酸が挙げられ、 $\beta$ -ケト酸誘導体としてはアセト酢酸メチル、

アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸ラウリル等のアセト酢酸アルキルエステルや、アセト酢酸ラウリルポリ(8モル)オキシエチレンエステル、アセト酢酸ステアリルポリ(20モル)オキシエチレンエステル等のアセト酢酸-アルキルポリオキシアルキレンエステルを含むアセト酢酸エステル、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~4のアルキルもしくはアルケニル又はアルキルポリオキシアルキレン(但しオキシアルキレン付加モル数が1~100、より好ましくは1~30、アルキレン炭素数が2~3、より好ましくは2、アルキル炭素数1~20、より好ましくは8~18)のアセト酢酸エステルが挙げられ、さらにアセト酢酸アミド、アセト酢酸メチルアミド、アセト酢酸ブチルアミド、アセト酢酸ラウリルアミド、アセト酢酸ラウリルポリ(8モル)オキシエチレンアミド、アセト酢酸ステアリルポリ(20モル)オキシエチレンアミド等、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~4のアルキルもしくはアルケニル又はアルキルポリオキシアルキレン(但しオキシアルキレン付加モル数が1~100、より好ましくは1~30、アルキレン炭素数が2~3、より好ましくは2、アルキル炭素数1~20、より好ましくは8~18)のアセト酢酸アミド類等が挙げられる。 $\beta$ -ジケトンとしてはアセチルアセトン、1、3-シクロヘキサジオン等が挙げられる。

【0008】また、活性メチン基を有する化合物としてはトリアセチルメタン、フルオラデン等が挙げられる。

【0009】これらの内、累積洗浄における変退色防止効果が高い点で、 $pK_a$ が5~15のCH酸性を有する化合物が好ましい。さらに、活性メチレン基を有する化合物の内ではアセト酢酸誘導体が好ましく、より好ましくはアセト酢酸エステルであり、更に好ましくはアセト酢酸の炭素数1~20のアルキルもしくはアルケニル又はポリオキシエチレンアルキル(但しオキシエチレン付加モル数が1~30、アルキル炭素数1~20)エステルであり、アセト酢酸の炭素数1~4のアルキルもしくはアルケニルエステルが特に好ましく用いられる。

【0010】尚、本願において、CH酸性を示す化合物の $pK_a$ の値は、水中(イオン強度0)、25℃での値であり、アドバンスト・ケミストリー・ディベロップメント社のACD/ $pK_a$  Predictor & DBにより求めたものである。但し、これにより求めることができない場合は、R. G. ピアソン(R. G. Pearson)、R. L. ディロン(R. L. Dillon)、ジャーナルオブ アメリカン ケミカル ソサエティー第75巻第2439~2443ページ(1953年刊)に記載の方法にて測定されるものとする。

【0011】これら $pK_a$ が18以下のCH酸性基を有する化合物は単独又は2種以上の混合物として用いることができる。これらの化合物を洗浄剤組成物の一成分として用いる場合、その洗浄剤組成物中の含有量は、繊維

製品の変退色の防止が、効果的に且つ十分に発揮できる点で、また洗浄剤組成物が洗浄性を十分に発揮できるように界面活性剤等の他の成分を適度に配合することができる点で0.01~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%である。

【0012】本発明の前記変退色防止剤を含有する洗浄剤組成物には、界面活性剤を必要に応じて配合することができる。

【0013】界面活性剤は、洗浄性を高める点で陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を主界面活性剤として用いることが好ましい。

【0014】陰イオン界面活性剤は、アルキル基又はアシル基の炭素数が10~18の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩及び $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩等が好ましく、牛脂やヤシ油由来の脂肪酸塩を少量配合してもよい。

【0015】非イオン界面活性剤は、ポリオキシアルキレン(好ましくはポリオキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン)アルキルエーテルが好適である。その他の界面活性剤として陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を配合してもよい。界面活性剤の配合量は、好ましくは5~60重量%、より好ましくは10~50重量%である。

【0016】本発明の洗浄剤組成物の好ましい態様は、上述のように、a)前記1、3-ジカルボニル化合物からなる変退色防止剤を0.01~20重量%、及び(b)界面活性剤を5~60重量%を含有するものであるが、更に、任意成分として、従来よりビルダー等として洗剤に配合することが知られている次の成分、アルカリ剤、充填剤、アルコール類、グリコール類、防腐剤、減粘剤、可溶化剤、相調整剤、洗浄力向上剤、金属イオン交換体、金属イオン捕捉剤、再汚染防止剤、分散剤、色移り防止剤、漂白剤、漂白活性化剤、酵素、酵素安定化剤、蛍光染料、柔軟基剤、消泡剤、酸化防止剤、青味付け剤、香料、抗菌防腐剤等が配合することができる。

【0017】また、本発明の洗浄剤の形態としては、固体、粉体、練状、液体と種々の形態のものが挙げられるが、液体洗浄剤及び粉末洗浄剤が好ましい。液体洗浄剤の場合、マロン酸及びマロン酸アミドを除く $pK_a$ が18以下のCH酸性基を有する変退色防止剤、より好ましくは前記1、3-ジカルボニル化合物からなる変退色防止剤及び界面活性剤以外の残部のほとんどは、水、アルカリ剤、グリコール類又はアルコール類のうちの一つ以上から構成されることが好ましく、固体ないし粉末、場合により練状などの洗浄剤の場合は、マロン酸及びマロン酸アミドを除く $pK_a$ が18以下のCH酸性基を有する変退色防止剤、より好ましくは前記1、3-ジカル

ポニル化合物からなる変退色防止剤及び界面活性剤以外の残部のほとんどは、ゼオライト等の金属イオン交換体、炭酸ナトリウムや珪酸ナトリウム等の固形性のアルカリ剤、又は増量剤のうち一種以上から構成されることが好ましい。

## 【0018】

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、繊維製品の洗濯時の水道水中の塩素による変退色を防止する効果、特に累積洗浄したときの効果に優れる。

## 【0019】

【実施例】実施例1～6、比較例1～4 有効塩素濃度0.01重量%、表1に示した化合物を0.02重量%含有する洗浄剤組成物500ml中に試験布を投入し、30分間攪拌した後、試験布を測色した。試験布は、木綿ブロード2023布を染料チバクロンブルー (Cib

acron Blue) F-GFN (チバガイギー社製) 5%水溶液で染色した布を用いた。色差計 (日本電色工業 (株) 製、ND (F)-300A型) を用いて、L値、a値、b値を測色し、次式により $\Delta E$ 値を求めた。

## 【0020】

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$\Delta L = (\text{試験後の布のL値}) - (\text{試験前の布のL値})$$

$$\Delta a = (\text{試験後の布のa値}) - (\text{試験前の布のa値})$$

$$\Delta b = (\text{試験後の布のb値}) - (\text{試験前の布のb値})$$

【0021】結果を表1に示した。本発明の洗浄剤組成物は、優れた変退色防止性を示すことがわかる。

## 【0022】

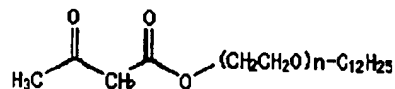
## 【表1】

	使用化合物	pKa	$\Delta E$ 値
実施例1	アセチルアセトン	8.9 b)	3
実施例2	アセト酢酸メチル	10.7 b)	1
実施例3	アセト酢酸アミド	12.4 b)	2
実施例4	マロン酸ジメチル	11.8 b)	2
実施例5	クロロアセトン	18.5 a)	2
実施例6	化合物A *1	10.4 b)	8
比較例1	無添加		20
比較例2	アセトン	20.0	20
比較例3	酢酸エチル	24.5	20
比較例4	酢酸ジメチルアミド	24.0 a)	20

pKaは a) pKa BASE (コンブドラッグ社) b) ACD/pKa Predictor & DB (アドバンスト・ケミストリー・ディベロップメント社) に基づく。無印は化学便覧改訂4版基礎編II第340頁 (日本化学会編) 表10.50による。

## 【0023】

## 【化3】



\*1 化合物A 尚、図中nは8である。

【0024】実施例7～12、比較例5～8 二槽式洗濯機 (TOSHIBA 銀河 3.6 VH-360S1) で20℃水道水を用いて、洗浄10分→脱水30秒→ため濯ぎ4分→脱水30秒→ため濯ぎ4分→脱水3分を1工程として5回累積洗浄を行った。このとき表2の粉末洗浄剤組成物を用い20g/30Lの割合で投入した。試験布は、実施例1に記載のものをを用いた。そして実施例1と同様に試験布の測色を行い、 $\Delta E$ 値を求めた。その結果を、用いた変退色防止剤の種別とともに表3に示した。本発明の洗浄剤組成物は累積洗浄においても優れた変退色防止性を示すことが明らかである。

## 【0025】

## 【表2】

配合成分	配合量 (重量%)
LAS *2	30
AS *3	10
牛脂脂肪酸トリウム	5
非イオン界面活性剤 *4	5
ゼオライト (4A型)	20
2号ケイ酸ソーダ	10
ポリリンゲリール	2
ソーダ灰	10
水	バランス
変退色防止剤	5

【0026】注) \*2 LAS: 直鎖アルキル (炭素数12～13) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

\*3 AS: アルキル (炭素数14～15) 硫酸ナトリウム

\*4 非イオン界面活性剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル (アルキル基の炭素数12～13、エチレンオキシド平均付加モル数 10)

## 【0027】

## 【表3】

	変退色防止剤	ΔE 値
実施例 7	アセチルアセトン	8
実施例 8	アセト酢酸メチル	6
実施例 9	アセト酢酸アミド	6
実施例 10	マロン酸ジメチル	7
実施例 11	クロロアセトン	8
実施例 12	化合物 A *1	7
比較例 5	なし	13
比較例 6	アセトン	13
比較例 7	硫酸アンモニウム	11
比較例 8	酢酸ジメチルアミド	13

【0028】実施例 13～16, 比較例 9 表 2 の粉末洗浄剤組成物に替えて表 4 に示した液体洗浄剤組成物を用いた以外は実施例 7 と同様にして 5 回累積洗浄試験を行い、ΔE 値を得た。結果を、用いた変退色防止剤の種別、量とともに表 5 に示した。

【0029】

【表 4】

配合成分	配合量 (重量%)
非イオン界面活性剤 *4	35
ES *5	5
LAS *2	5
植物油脂肪酸トリウム	1
モノアルコール	5
エタノール	6
水	バランス
変退色防止剤	所定量

	変退色防止剤 (重量%)		ΔE 値
	アセト酢酸メ チル	化合物 A *1	
実施例 13	5	0	5
実施例 14	10	0	3
実施例 15	1	0	7
実施例 16	0	5	5
比較例 9	0	0	10

【0030】注) \*2 LAS: 直鎖アルキル (炭素数 12～13) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

\*4 非イオン界面活性剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル (アルキル基の炭素数 12～13、エチレンオキサイド平均付加モル数 10)

\*5 ES: ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (アルキル基の炭素数 10～12、エチレンオキサイド平均付加モル数 2.5)

【0031】

【表 5】